



## Verbundwerkstoff-Draht und Verfahren zu seiner Herstellung Verbundwerkstoff-Draht, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

**Patent number:** DE4341537  
**Publication date:** 1994-06-09  
**Inventor:** MCCUNE JUN ROBERT C (US)  
**Applicant:** FORD WERKE AG (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C23C4/00; C23C22/00; C25D7/06; C25D15/00; B21F19/00; F02F7/00; B32B15/02; B32B7/02  
- **european:** C23C4/04; C23C4/06; C23C18/52; C25D15/02  
**Application number:** DE19934341537 19931206  
**Priority number(s):** US19920986185 19921207

### Also published as:

 JP6235057 (A)  
 GB22273109 (A)

### Abstract of DE4341537

A composite metallizing wire useful in thermal flame spraying, having a conductive metallic solid core wire strand and a coating consisting of solid lubricant particles and/or wear resistant particles homogeneously suspended in a conductive metal (15) complementary to said solid core wire strand (11). The lubricant particles may be graphite, BN, MoS<sub>2</sub>, or polytetrafluoroethylene; the wear resistant particles may be SiC, TiC or Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; and the metal of the core Ni, Fe, Cu, Mo or Ti. The plating metal may be the same metal as that of the core. An additional outer sheath of copper may also be present. A method of making such composite metallizing wire useful in thermal flame spraying, comprises submersing a solid core wire mandrel of conductive metal in a plating bath to act as a cathode, the bath containing conductive metal salt and an electrolyte having a salt with a depositable metal and a dispersant of wear-resistant particles and solid lubricant particles and energising the electrolyte to codeposit metal from said electrolyte along with wear-resistant particles and/or solid lubricant particles onto said wire mandrel. Alternatively an electrodeless deposition may be used.

A method of thermal spraying to produce a metal matrix composite coating, uses the composite wire. An engine cylinder block formed by this spraying technique has a thermally sprayed coating consisting of silicon carbide particles and graphite particles suspended in a matrix of nickel-based metal.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

1 Offenlegungsschrift

10 DE 43 41 537 A 1

51 Int. Cl. 5:  
C 23 C 4/00  
C 23 C 22/00  
C 25 D 7/06  
C 25 D 15/00  
B 21 F 19/00  
F 02 F 7/00  
// B32B 15/02, 7/02

21 Aktenzeichen: P 43 41 537.7  
22 Anmeldetag: 6. 12. 93  
43 Offenlegungstag: 9. 6. 94

DE 43 41 537 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31  
07.12.92 US 986185

71 Anmelder:  
Ford-Werke AG, 50735 Köln, DE

74 Vertreter:  
Neidl-Stippler, C., Dipl.-Chem.Dr.phil.nat.,  
Pat.-Anw., 81679 München

72 Erfinder:  
McCune jun., Robert C., Birmingham, Mich., US

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verbundwerkstoff-Draht und Verfahren zu seiner Herstellung

57 Die Erfindung betrifft einen Verbund-Metallisierungsdraht, insbesondere zur Verwendung beim Thermo-Flamm-Spritzen, der einen festen Kern aus leitfähigem Metall und eine feste Schmiermittelpartikel (z. B. Graphit, BN, Teflon) und verschleißfeste Partikel (z. B. SiC, TiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>), die homogen in einem dem festen Kern des Drahtstrangs entsprechenden leitfähigen Metall (Ni, Fe, Cr, Mo, Ti) suspendiert sind, aufweisende Ummantelung umfaßt; ein Verfahren zur Herstellung des verbundbeschichteten Metallisierungsdrahts zur Verwendung beim Thermo-Flamm-Spritzen, das ein Untertauchen eines festen aus leitfähigem Metall bestehenden Drahtkerns in ein Plattierungsbad, um als Kathode zu dienen, umfaßt, wobei das Bad leitfähige Metallsalze und einen Salze abscheidbarer Metalle und Dispersionen von verschleißfesten Partikeln (z. B. in einem Betrag von 20-150 Gramm/Liter) und festen Schmiermittelpartikeln (z. B. in einer Menge von 10-200 Gramm/Liter) aufweisenden Elektrolyt umfaßt, wobei der Elektrolyt unter Strom gesetzt wird, um gemeinsam Metall mit verschleißfesten Partikeln und festen Schmiermittelpartikeln aus dem Elektrolyt auf dem Drahtkern abzuscheiden; und ein Verfahren zum Thermo-Flamm-Spritzen von Verbundwerkstoff-Metall-Matrix-Beschichtungen, das ein Vorsehen einer Heiz-Durchflußkammer 42 mit einer Ausgangsdüse, durch die das Gas mit mindestens 100 m/s strömt, wobei eine Flamme in der Kammer erzeugt wird und durch Zuführung eines verbundwerkstoffummantelten Drahtes in die ...

DE 43 41 537 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 94 408 023/698

13/42

Diese Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff-Draht insbesondere zum Metallisieren, auch zum Thermo-Spritzen, Verfahren zu seiner Herstellung, Verfahren zum Thermo-Spritzen und einen Motorblock mit selektiver Beschichtung. Insbesondere betrifft sie die Technologie des Thermo-Spritzens von Beschichtungen mit harten Oberflächen und insbesondere Beschichtungen die schmierende oder verschleißbeständige Bestandteile enthalten.

Thermo-Spritzen ist eine weitverbreitete Oberflächenbeschichtungstechnologie, die Abscheidungen erzeugt, welche dem beschichteten Bauteil verschiedene Eigenschaften und Fähigkeiten geben. Es umfaßt verschiedene Spritzverfahren, die sich durch die eingesetzten Materialien und die dafür verwendeten Schmelzmethoden unterscheiden.

Grundsätzlich können die Verfahren in vier Grundkategorien eingeteilt werden: Flamm-spritzen, Lichtbogenspritzen, Plasmastrahlspritzen und Explosionsspritzen. Obwohl sich die Verfahren durch die verwendeten Brennstoffe, Heizformen und Ausgangsmaterialien unterscheiden, behalten sie das Grundkonzept bei, heiße Teilchen zu erzeugen, die anschließend atomisiert und auf ein entsprechend vorbereitetes Substrat gefördert werden. Beim Auftreffen auf das Ziel deformieren sich die heißen Teilchen mit erheblicher Kraft und erzeugen eine Schicht-Struktur.

Draht als fester Ausgangswerkstoff wird nur beim Flamm-spritz- und Lichtbogenspritzverfahren verwendet. Bei der Verwendung von Draht als festem Werkstoffvorrat tritt das Problem auf, daß es schwer ist, eine einheitliche homogene Beschichtung auszubilden, wenn der Draht aus einem Verbund verschiedener Bestandteile besteht. Beispielsweise läßt sich Graphit sehr schwer dispergieren und in einen geschmolzenen Körper eingliedern, ohne sich aufzulösen. Die Zugabe gepulverten Graphits stromauf- oder -abwärts des Lichtbogens oder der Flamme beschränkt die erwünschte Verteilung des Graphits oder kann das Auftreten von Verlusten (wie bswp. Oxidation oder Auflösung) nicht verhindern, wenn der Graphit ausströmenden Gasen oder geschmolzenem Metall ausgesetzt wird.

Ein Materialdraht mit einem Kern als Vorrat wurde entwickelt und in der US-Patentanmeldung ... beschrieben, die auf den Rechtsnachfolger dieser Erfindung übertragen wurde; dabei befinden sich Zusatzmaterialien im zentralen Hohlraum des Drahtes und sind dort verdichtet. Dieser Draht eignet sich für Lichtbogenspritzen, um Homogenität zu bewirken und Verluste zu hemmen. Wenn diese Drähte mit Kern als Ausgangsmaterial bei bestimmten Flamm-spritztechniken, wie dem Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-Brennstoff-Verfahren (HVOF — von high-velocity oxy-fuel), verwendet werden, brechen verschiedene Abschnitte vom Draht ab und werden ungleichmäßiger, unvollständig geschmolzen, verteilt.

Außerdem finden wir die Adhäsion der Beschichtung nicht ausreichend optimiert, wenn solche Oberflächenbeschichtungstechniken auf die Beschichtung von Innenbohrungen, wie etwa Zylinderbohrungen von Verbrennungsmotoren, mit Beschichtungen aus Verbundwerkstoffen (wie in US-PS-5 080 056 offenbart) übertragen werden. Wünschenswert sind Techniken, die chemisches Reinigen und Kosten für Naß-Elektrolyt-Abscheidung (siehe auch "Hard Surface coatings by Electric Arc Spraying", R. C. Cobb et. al, Welding and Metal Fabrica-

tion, Juli 1988, S.: 226—231; und US-PS-3.929.596) vermeiden.

Trotzdem bleibt es ein Problem, thermisch Beschichtungen aus Verbundwerkstoff durch Spritzen in Bohrungen eines aus einem relativ niedrigschmelzenden Metall, wie einer Aluminiumlegierung, bestehenden Motorblocks mit höherer thermischer Energie zu spritzen, um eine festhaftende Beschichtung mit hoher Homogenität zu erreichen.

Es ist Aufgabe der Erfindung, bessere Beschichtungen für Zylinderbohrungen herzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik vermeiden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch einen Verbundwerkstoff-Draht nach Patentanspruch 1.

Die Erfindung betrifft also einen Metallisierungsdraht aus Verbundwerkstoff für das Thermo-Spritzen, der einen leitfähigen metallischen Drahtstrang mit festem Kern und eine gleichzeitig damit hergestellte Metallmatrix-Verbundwerkstoff-Beschichtung auf dem Drahtstrang aufweist, wobei die Beschichtung aus mindestens einem Bestandteil besteht, bspw. festen Schmiermittelpartikeln (bswp. Graphit, BN, MoS<sub>2</sub>, Polytetrafluorethylen) und verschleißbeständigen Partikeln (bswp. SiC, TiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>), die homogen in einem leitfähigen Metall (bswp. Ni, Fe, Cu, Mo, Ti) suspendiert sind, das dem festen Kern des Drahtstrangs entspricht und auf demselben durch Plattieren aufgebracht werden kann.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung einer Verbundwerkstoff-Beschichtung nach Anspruch 6.

Ferner betrifft die Erfindung ein Thermo-Spritz-Verfahren zur Herstellung einer Metall-Matrix-Verbund-Beschichtung, das aufweist:

- a) Ausstatten einer aufheizenden Durchflußkammer mit einer Ausgangsdüse, durch die Gas mit mindestens 100 m/s strömt;
- b) Ausbilden einer Schmelzzone in der Kammer; und
- c) Zuführen eines Verbundwerkstoff-beschichteten Drahtes in die Schmelzzone, um geschmolzen und durch den Gasstrom auf ein Ziel gefördert zu werden, wobei der Draht einen mit einem Metallmatrix-Verbundwerkstoff-beschichteten festen Kern aus leitfähigem Metall aufweist; und die Verbundwerkstoff-Beschichtung in ein leitfähiges, dem Kern entsprechendes Metall eingebettete feste Schmiermittelpartikel und verschleißfeste Partikel umfaßt.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist ein gegossener Aluminium-Motorblock, der mehrere Zylinderbohrungen, die mit einer Mischung aus in einer Metallmatrix eines leitfähigen, der Aluminiumbasis entsprechenden Metalls suspendierten Schmiermittelpartikeln und verschleißfesten Partikeln beschichtet sind, aufweist.

Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Weitere Ziele, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden unter Bezugnahme auf die Zeichnungen, durch die nachfolgende Beschreibung näher erläutert. Dabei zeigt

Fig. 1 eine perspektivische Ansicht eines Schnittes eines erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffdrahtes;

Fig. 2 und 3 vergrößerte Schnittansichten bekannter Verbundwerkstoffmetallisierungsdrahte, nach dem Stand der Technik;

Fig. 4 eine schematische Darstellung einer Elektro-

plattierungsvorrichtung, die bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffmetallisierungsdrahtes verwendbar ist;

Fig. 5 eine beim Stand der Technik eingesetzte Reihenfolge von Schritten bei der Plattierung von Innenbohrungen herkömmlicher Motorblöcke;

Fig. 6 eine schematische Schnittansicht einer Motorzylinderbohrung, bei der ein altes Thermo-Spritzverfahren des Anmelders verwendet wurde, um die Zylinderbohrung mit einer Verbundwerkstoffbeschichtung zu beschichten;

Fig. 7 eine vergrößerte perspektivische Schnittansicht einer Zylinderbohrung, die mit dem erfindungsgemäßen Thermo-Spritzverfahren beschichtet ist;

Fig. 8 eine geschnittene Ansicht einer weiteren Vorrichtung, die bei der erfindungsgemäßen Beschichtung einer Motorzylinderbohrung verwendbar ist; und

Fig. 9 eine Reihenfolge von Schritten, die bei der erfindungsgemäßen Beschichtung einer Motorzylinderbohrung verwendet wird.

Der erfindungsgemäße Verbunddraht für Thermo-Spritzverfahren weist einen langgestreckten Drahtstrang 10 auf, der einen vorgeformten oder stranggepreßten Drahtkern oder -seele 11 umfaßt, der (i) ein geeignetes leitfähiges Metall, (ii) eine gemeinsam abgechiedene Verbundwerkstoff-Beschichtung aus einem Metall 15 (ähnlich oder dem des Kerns entsprechend), festen Schmiermittelpartikeln 12 und verschleißfesten Partikeln 13 und (iii) ggf. einen äußeren Schutzmantel 90, bspw. aus Kupfer, aufweist. Ein Mantel 90 kann notwendig sein, um die den ummantelten Draht zuführende Ausrüstung vor möglicher durch die verschleißfeste SiC-Phase verursachte Abnutzung zu schützen. Die Cu-Hülle verhindert die Oxidation der Verbundwerkstoff-Beschichtung und verbessert die Zuführung des ummantelten Drahtes durch Klemmrollen und die Anoden-Austrittsöffnung. Das Metall 15, die Schmiermittelpartikel 12 und die verschleißfesten Partikel 13 werden gemeinsam durch ein elektrolytisches oder stromloses Verfahren so abgeschieden, daß die Partikel in Schichten des Plattierungsmetalls sicher suspendiert oder eingebettet werden. Die Eigenschaften der Verbundwerkstoff-Beschichtung 14 können durch Steuerung des Dispersionsmittel-Gehaltes des Plattierungsbades und durch Variation der Zusammensetzung und relativen Größe des Kerndrahtes und der Ummantelung eingestellt werden.

Das Metall des Kerns oder Dorns 11 wird vorzugsweise aus der Gruppe gewählt, die Nickel (und seine Legierungen wie Monel, Inconel, etc.), Chrom, Titan, Eisen, Kupfer, Edelstähle, unlegierte Kohlenstoffstähle und Aluminium, aufgrund der Leitfähigkeit dieser Metalle und ihrer Eignung, metallische Ummantelungen aufzunehmen, beinhaltet. Verschiedene Legierungen (im Gleichgewicht oder nicht im Gleichgewicht) können vorgesehen werden, um das Metall des Dorn- oder Kerndrahtes zu ergänzen.

Das Plattierungsmetall entspricht vorzugsweise dem Kernmetall, so daß bspw. die Beschichtung aus Nickel in einer Monel-Legierung bestehen kann, wenn das Kernmetall Kupfer ist, oder direkter, wenn das Kernmetall aus Nickel besteht, das Plattierungsmetall auch Nickel ist. Die Schmiermittelpartikel werden vorzugsweise aus einer Gruppe, die Graphit, Bornitrid, MoS<sub>2</sub> (Molybdändisulfid) und Polytetrafluorethylen (Teflon) beinhaltet, ausgewählt, während die verschleißfesten Partikel aus einer Gruppe, die Silizium-Carbid, Titancarbid und Chromcarbid beinhaltet, ausgewählt werden können.

Andere "verschleißfeste" Bestandteile können eingesetzt werden.

Nach dem Stand der Technik ausgebildete Verbundmaterialdrähte haben einen in Fig. 2 und 3 gezeigten Aufbau. Fig. 2 zeigt einen rohrförmigen Draht, der eine Hülle 16 auf Eisenbasis aufweist, die mit pulverförmigen Zusätzen, wie pulverförmigem Graphit und Eisenpulver, gefüllt ist. Während eines Roll-Form-Verfahrens wird der Graphit fest im Hohlraum zusammengepreßt. Sofern keine besonderen Vorkehrungen getroffen werden, ist ein derartiger gefüllter Draht Grund für Oxidation und Abbau des Graphits beim Thermo-Spritz-Verfahren. Der Metallisierungsdraht 20 der Fig. 3 weist eine feste Metallmatrix 18 mit einer dispergierten Phase 19 auf, wobei die Metallmatrix 18 typischerweise aus Aluminium mit einer darin dispergierten Siliziumcarbid- oder Aluminiumoxid-Phase besteht; dieser Draht wird durch Strangpressen eines Barrens, der aus einer vorgeformten Verbundwerkstoff-Metall-Matrix mit einer darin vorausgebildeten dispergierten Phase besteht, ausgebildet. Ein derartiger Draht wird von der Alcan Aluminium Company unter dem Handelsnamen DURALCAN angeboten. Einschränkungen für den Draht ergeben sich dadurch, daß seine Herstellung die Ausbildung auf solche Metallmatrix-Verbundwerkstoffe beschränkt, die aus der Schmelze geformt und in Barrenform gebracht werden können. Nickellegierungen lassen sich beispielsweise nicht diesem Verfahren unterwerfen.

Im Gegensatz dazu wird der erfindungsgemäße Verbunddraht (wie in Fig. 4 dargestellt) hergestellt, indem:

a) ein fester vorgeformter Drahtkern 11 aus einem leitfähigem Metall in einen Elektrolyten 21 getaucht wird, in dem eine Anode 22 angebracht ist, wobei der Draht als Kathode angeschlossen ist und im Elektrolyten verschleißfeste Partikel 13 und/oder feste Schmiermittelpartikel 12 dispergiert sind; und

b) der Elektrolyt mit Energie versorgt wird, um Metallionen 15 der Anode 22 gemeinsam mit den suspendierten Partikeln auf dem Drahtkern 11 Verbundwerkstoff-Beschichtung 14 abzuscheiden. Der vorgeformte feste Draht 11 für den Kern kann auch von einer Spule in den Elektrolyten geleitet werden, der das Salz eines Metalls für die Beschichtung des Kerndrahts 11 beinhaltet. Jede Elektrode ist mit einer externen Stromquelle 23 verbunden.

Der Elektrolyt weist vorzugsweise Nickelsulfat, Nickelchlorid und Borsäure auf. Die Nickelsulfat-Konzentration bestimmt die Grenz-Stromdichte für das Erhalten einer Nickel-Abscheidung für die Beschichtung. Eine Erhöhung der Nickel-Konzentration ermöglicht eine höhere Kathodenstromdichte und schnellere Plattierungsraten. Vorzugsweise liegt der Nickelsulfatgehalt bei 225—375 Gramm pro Liter (oder 30—50 Unzen pro Gallone) und sein Nominalwert liegt optimal bei etwa 330 Gramm pro Liter (oder 44 Unzen pro Gallone). Nickelchlorid verbessert die Anodenkorrosion und erhöht die Leitfähigkeit. Eine erhöhte Leitfähigkeit ist von praktischer Bedeutung, da sie die Badspannung verringert, die erforderlich ist, um eine gegebene Stromdichte zu erhalten. Vorzugsweise liegt der Nickelchloridgehalt bei 30—60 Gramm pro Liter (oder 4—8 Ounces/Gallone) und sein Nominalwert liegt nominal bei etwa 45 Gramm pro Liter (oder 6 Ounces/Gallone). Borsäure unterstützt die Erzeugung einer weißeren, weichen

und duktileren Abscheidung, bevorzugt liegt sie in 30–40 Gramm pro Liter (oder 4–5,3 Ounces/Gallone) mit einem Nominalgehalt von ungefähr 38 Gramm pro Liter (oder 5 Unzen pro Gallone). Der Elektrolyt wird vorzugsweise auf einer Temperatur von 45–65 °C (110–150 °F), einem pH-Wert von 1,5–4,5 und einer Stromdichte von 270–1080 A/m<sup>2</sup> (25–100 amps/ft<sup>2</sup>) mit einer Nominalstromdichte von 540 A/m<sup>2</sup> (50 amps/ft<sup>2</sup>) gehalten.

Ein Halten der Abscheidungsrate bei etwa 4–16 µm pro Minute ist wünschenswert, um eine Beschichtungsdicke von ungefähr 30 µm oder mehr (bspw. bis zu ungefähr 200 µm) und eine geeignete Verteilung der Partikel zu erhalten. Das feste Schmiermittelpulver sollte in einer Konzentration im Bereich von 10–200 Gramm/Liter und die verschleißfesten Partikel in einer Konzentration im Bereich von 20–150 Gramm/Liter im Elektrolyten vorliegen, um in der Beschichtung suspendierte Partikel mit einem Gewichtsanteil von 1–5% herzustellen.

Wenn eine stromfreie Plattierungstechnik verwendet wird, um die Verbundwerkstoff-Beschichtung (manchmal auch als chemisches Plattieren bezeichnet) herzustellen, basiert der Plattierungsbadinhalt auf katalytischer Reduktion von Metallsalzen. Als chemische Reduktionsmittel werden herkömmlicherweise Natrium-Hypophosphit, Formaldehyd, Natrium-Borhydride und Bor-Amino-Verbindungen eingesetzt. Die stromfreien Bäder werden so formuliert, daß das Metallsalz und das Reduktionsmittel nur in Gegenwart eines Katalysators miteinander reagieren. Um bspw. eine stromfreie Nickel-Plattierung zu schaffen, sollte das saure Bad Nickelchlorid, Natrium-Glycolster, Natrium-Hypophosphit enthalten, bei einem pH-Wert von 4–6 und einer Temperatur von ungefähr 74 °C (190 °F) gehalten werden. Wird ein alkalisches Bad verwendet, besteht das Bad aus Nickelchlorid, Natrium-Citrat, Ammonium-Chlorid, Natrium-Hypophosphit mit einem pH-Wert von 8–10 und einer Temperatur von etwa 74 °C (190 °F).

Die Verwendung von Aluminiumlegierungen in der Motorblock-Konstruktion hat neue Abnutzungs- und Reibungsprobleme im Zusammenhang mit den an der Zylinderwand entlanggleitenden ölgeschmierten Kolben in den Brennpunkt gerückt. Ein Vorschlag nach dem Stand der Technik (wie er in Fig. 5 gezeigt ist) umfaßt eine langwierige Naß-Beschichtungstechnik für Zylinderbohrungen. Die halbfertigen Aluminiummotorblöcke 25 werden (nach Bohren und der Dichtigkeitsprüfung) mehreren aufeinanderfolgenden Bädern unterworfen, um die Oberflächen der Zylinderbohrungen vorzubereiten (Waschen, Ätzen, Spülen und Säure-Reinigung). Der Aluminiummotorblock 25 wird mit Anoden 26 bestückt und eine Vorbeschichtungskathode scheidet eine Vorbeschichtung auf den Zylinderbohrungen ab. Der oberflächenvorbehandelte Block 27 wird dann mit einer Plattierungskathode und den Anodenanordnungen 28 versehen, um eine Verbundbeschichtung, z. B. aus Nickel und Siliziumcarbid in dicker Schicht zu erhalten. Der beschichtete Aluminiummotorblock 29 wird daraufhin gewaschen und einem abschließenden Honen und Polieren unterzogen. Probleme dieses Ansatzes sind die Langsamkeit der gesamten Abscheidung für ein Massenproduktionsverfahren und die Notwendigkeit, verschiedene chemische Ätzmittel, Lösungsmittel, Bäder etc. in einer Motorenfabrik oder dazugehörigen Einrichtungen anzuwenden.

Wie in Fig. 6 gezeigt, können Naß-Bäder eliminiert werden und jede Zylinderbohrung einzeln durch einen Lichtbogen-Thermo-Spritzkopf 30 (wie in der US-PS

..., die auf den Rechtsnachfolger dieser Erfindung übertragen wurde, beschrieben wird) beschichtet werden. Bei diesem Verfahren wird ein hohler, mit Pulver gefüllter Draht 31 mit einer Anode (+) verbunden und eine Kathodenbaugruppe 32 (–) in einer Düse 33 abgestützt, durch die Preßluft, Inertgas oder Plasma-Zündgas vom Kanal 34 gefördert wird. Der sich zwischen den Elektroden 31 und 32 erstreckende Lichtbogen 35 schmilzt und verbraucht allmählich das Ende des hohlen Kathodendrahts 31; die Preßluft oder das sich periodisch verändernde Plasma und einhüllende Gase spritzen die Schmelze bei Punkt 36 auf die als Ziel dienende Zylinderbohrungswand 37 des Motorblocks 38. Die Abscheidungstemperatur liegt im Bereich von 135–246 °C (300–500 °F), so daß kein Kühlen der Zylinderbohrungswand aus Aluminiumlegierung notwendig ist. Obwohl dieses Verfahren erfolgreich arbeitet, sind größere Abscheidungsraten und bessere Haftung wünschenswert. Wenn diese hohlen Drähte einem Thermo-Spritzen ausgesetzt sind, das andere Schmelzmuster oder höhere Spritzgeschwindigkeiten (höhere als die durch Lichtbogen-Thermospritzen geschaffene) verwendet, wird der Draht in Stücken abbrechen und eine uneinheitliche Beschichtung herstellten, bei der das Metall des Kerns nicht im gemeinsam abgeschiedenen Metall der Beschichtung verteilt ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren überwindet diese Probleme, indem es (a) eine Aufwärm-Durchflußkammer 42, durch die ein Gasstrom mit vorzugsweise mindestens 100 m/s strömt, mit einer Ausgangsdüse zur Verfügung stellt, (b) eine beheizte Schmelzzone, wie etwa eine Flamme, in der Kammer 42 einrichtet und (c) einen fit Verbundwerkstoff beschichteten Draht dieser Zone zuführt, der geschmolzen und durch den Gasstrom auf ein Ziel gefördert wird, wobei der Draht einen festen durch einen Metall-Matrix-Verbundwerkstoff beschichteten Kerndraht umfaßt; und die Verbundwerkstoff-Beschichtung in einer leitfähigen, den Kerndraht ergänzenden Metallschicht eingebettete, feste Schmiermittelpartikel und/oder verschleißfeste Partikel beinhaltet.

Durch Verbrennung einer Mischung von Sauerstoff (Luft) und Brennstoff (Propylen, Propan, Acetylen) kann, wie in Fig. 7 gezeigt, eine Flamme 46 errichtet werden. Preßluft oder Sauerstoff werden (mit einem Druck im Bereich von 2,8–14,1 at (40–200 psi)) kontinuierlich von einer Versorgung 40 entlang der Leitung 41 zur Düse 24 des Kopfes 43 geleitet, wodurch eine Durchflußkammer definiert ist. Die Düse 24 weist ein Gehäuse 24a, einen Einsatz 24b und einen Passagen für den Gasfluß bietenden Luftaufsatz 24c auf. Kontinuierlich wird von einer Brennstoffversorgung 44 entlang Gasleitung 45 von der Luft in der Kammer umhüllter Brennstoff in die Düse 42 geleitet. Wenn die Mischung gezündet wird, erzeugt sie eine Sauerstoff-Brennstoff-Flamme 46. Der Verbundwerkstoff-beschichtete Draht 47 mit dem oben beschriebenen Aufbau, wird durch den Einsatz der Düse 24 geführt und kreuzt die Flamme 46, wobei das Drahtende 47a nach und nach in Tröpfchen 47b geschmolzen wird. Die Kraft der Flamme 46 spritzt die geschmolzenen, feste heiße Partikel beinhaltenden Tröpfchen 47b des Drahtes in einem Muster 48 auf die Zylinderbohrungswand 49 des Aluminiummotorblocks 38, um die Verbundwerkstoff-Beschichtung abzuschneiden. Das Spritzmuster kann konzentriert oder verteilt werden, abhängig vom Winkel der Umhüllung mit Preßluft.

Die Flammtemperatur des verbrannten Propylens liegt bei etwa 3000–3100 °C, wodurch die Aluminiumle-

gierung der Zylinderbohrungswände entweder durch Wärmestrahlung oder durch Wärmeleitung stark erhitzt wird. Um die Temperatur der Wand 49 unterhalb der Erweichungstemperatur zu halten, zirkuliert Kühlwasser durch die Wassertaschen bzw. Kanäle 50 des Motorblocks 38, um übermäßige Hitze beim Thermo-Spritzen abzutransportieren. Die Verwendung Verbundwerkstoff-beschichteten Drahtes mit festem Kern verhindert ungleichmäßiges Abschmelzen des Drahtes und erlaubt es, Verbundmaterialien unter Verwendung von Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff- oder Luft/Brennstoff-Abscheidungstechniken aufzutragen. Die Dicke der Beschichtung der Zylinderbohrung 39 wird durch die Zuführungsrate des Drahtes 47 zum Brenner, die Rotationsgeschwindigkeiten, die axiale Geschwindigkeit der Auftragsvorrichtung und die Abscheidungseffizienz des Verfahrens gesteuert.

Alternativ kann die Flamme als Plasma durch den in Fig. 8 gezeigten Spritzkopf 52 erzeugt werden. Eine robotergesteuerte Haltevorrichtung 51 trägt den Thermo-Spritzkopf 52 derart, daß er entlang des Innenumfanges der Bohrung 53, vorzugsweise um die Achse 67 der Zylinderbohrung 53, gedreht werden kann, wobei der Spritzkopf 52 aus einer Entfernung, die größer als der Radius der Zylinderbohrung 53 ist, mit einem Winkel 55 von über 90° zur Achse 67 der Zylinderbohrung 53 (der Winkel 55 liegt in einem Bereich zwischen 90–120°), nach unten zielt. Der verbundwerkstoffbeschichtete Draht 56 wird über eine Rolle 58, gezogen durch aufgerauhte Klemmrollen 59, einer festen Haltevorrichtung 60, von einer Spule 57 zugeführt. Die feste Haltevorrichtung 60 weist einen nach unten gerichteten Körper 61 mit ausgerichteten Kanälen auf. Der Draht 56 kann durch den Kanal 62, durch den Ausgang 61a an dessen unterem Ende austreten, während der andere Kanal 63 ionisierbares Gas von einer Gas-Versorgung 64 einem mit einem Hohlraum oder einem verstellbaren Spalt 65 in Verbindung stehenden Auslaß 66 zuführt. Eine durch ein angetriebenes Zahnrad 69 angetriebene drehbare Vorrichtung 68 weist Wände auf, die den mit dem Auslaß 66 des Körpers 61 in Verbindung stehenden ringförmigen Hohlraum 65 definieren; ein sich von der drehbaren Vorrichtung 68 erstreckender Kanal 69 verbindet die Tasche 65 mit dem Spritzkopf 52.

Der Spritzkopf 52 umfaßt eine (bspw. aus Kupfer hergestellte) düsenförmige Anode 70 und eine darin mit Abstand angeordnete (bspw. aus Wolfram hergestellte) spitze Kathode 71. Um einen das durch den Kanal 69 zugeführte Gas (bspw. Argon- oder Stickstoff-Gasmoleküle) ionisierenden Lichtbogen zwischen den Elektroden über den Spalt 72 zu zünden, wird Spannung an beide Elektroden angelegt. Der Verbundwerkstoff-beschichtete Draht mit festem Kern wird in den Flammkegel 73 eingeführt und allmählich abgeschmolzen, wobei er durch die dem Flammkegel 73 eigene Geschwindigkeit in einem Muster 74 verspritzt wird. Der Flammkegel kann eine Flammentemperatur von bis zu 10 000°K und eine Gasgeschwindigkeit von bis zu 600 m/s erreichen. Zwischen der Kathode 71 und der Spitze des Drahtes 56 kann ein Lichtbogen erzeugt werden (bzw. existieren, nachdem der Flammkegel 73 ausgebildet wurde). Dies wirkt als "Übertragungs-Lichtbogen"-Anordnung. Um die Zylinderwandtemperatur unterhalb der Erweichungstemperatur zu halten, ist eine Kühlung, wie etwa durch Zirkulieren einer Kühlflüssigkeit durch Wasserkanäle 80 des Blocks 81, wünschenswert. Die Beschichtung, die sich durch solche Plasma-Spritztechniken ergibt, ist durch eine Haftung von 35–70 N/mm<sup>2</sup>

und eine Porosität von 0,5–10% charakterisiert.

Das Thermo-Spritzen der Fig. 7 und 8 kann vorteilhaft zur Beschichtung von Wänden eines, wie in Fig. 9 gezeigten, Mehrzylinder-Motorblocks 75 verwendet werden. Nach der Grobbearbeitung der Zylinderbohrungen wird eine Spritzmaske 76 auf die obere Oberfläche jedes Zylinderblocks gelegt. Ein robotergesteuerter Spritzkopf 77 (in der Art des in Fig. 7 oder 8 gezeigten) wird eingeführt und gleichzeitig gedreht, um eine vollständige gleichmäßige Verbundwerkstoff-Beschichtung auf den Bohrungs-Innenwänden abzuscheiden, während Kühlwasser mittels einer Pumpe 78 durch die neben den Zylinderbohrungen liegenden Leitungen 79 zirkuliert. Nachdem die Beschichtung abgeschlossen ist, wird der beschichtete Block 82 von außen bearbeitet und anschließend innen gehont und poliert.

Die Erfindung und die Verfahren wurden veranschaulichend beschrieben. Selbstverständlich dient die verwendete Terminologie lediglich der Beschreibung und soll keineswegs einschränkend wirken.

Änderungen und Abweichungen im Rahmen der Beschreibung sind möglich. Daher können die Erfindung und die Verfahren, nach dem durch die Ansprüche gegebenen Schutzzumfang, durchgeführt werden, ohne dem Wortlaut der speziellen Beschreibung zu entsprechen.

#### Patentansprüche

1. Verbundwerkstoff-Draht, insbesondere zum Metallisieren, auch zum Thermo-Spritzen, gekennzeichnet durch

- a) einen leitfähigen festen Metaldraht (11) für den Kern, und
- b) einen gemeinsam damit abgeschiedenen Metallmatrix-(15)-Verbundwerkstoff, der den Drahtstrang (11) beschichtet, wobei die Beschichtung eine Mischung aus festen Schmiermittelpartikeln (12) und verschleißfesten Partikeln (13) aufweist, die in einem den Drahtstrang mit festem Kern entsprechenden leitfähigen Metall homogen suspendiert sind.

2. Draht zum Metallspritzen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die festen Schmiermittelpartikel (12) aus einer Gruppe ausgewählt werden, die Graphit, Bornitrid und Polytetrafluorethylen aufweist; und die verschleißfesten Partikel aus einer Gruppe ausgewählt werden, die Siliziumcarbid, Titancarbid und Chromcarbid aufweist.

3. Draht nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall für den festen Kern des Drahtes Nickel, Eisen, Kupfer, Titan, Molybdän, Aluminium und Legierungen solcher Metalle aufweist.

4. Draht nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung mit Verbundwerkstoffen durch elektrolytisches Abscheiden erfolgt.

5. Draht nach einem vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung mit Verbundwerkstoffen durch stromfreies chemisches Reduktions-Abscheiden erfolgt.

6. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoff-Drahtes zum Thermo-Spritzen, gekennzeichnet durch

- a) Eintauchen eines aus leitfähigem Metall bestehenden als Kathode dienenden Drahtes für den Kern in ein Plattierungsbad, wobei das Bad eine Anode aus leitfähigem Metall und

einen Elektrolyten mit einem Salz mit einem abscheidbaren Metall und einem Dispersionsmittel für verschleißfeste Partikel und feste Schmiermittelpartikel aufweist; und

b) Versorgen der Elektroden mit Strom, um Metall gemeinsam mit den verschleißfesten Partikeln und festen Schmiermittelpartikeln aus dem Elektrolyten auf den Drahtkern abzuscheiden, wobei die verschleißfesten Partikel im Elektrolyten im Bereich von 20–150 Gramm/Liter und die festen Schmiermittelpartikel im Elektrolyten im Bereich von 10–200 Gramm/Liter vorliegen.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß an den Elektrolyten gesteuert Strom im Bereich von 270–1080 A/m<sup>2</sup> (25–100 amps/ft<sup>2</sup>) angelegt wird, wobei der Elektrolyt einen pH-Wert im Bereich von 1,5–4,5 aufweist.

8. Verfahren zum Thermo-Spritzen, um eine Verbundwerkstoff-Metall-Matrix Beschichtung herzustellen, gekennzeichnet durch

a) Ausstatten einer aufheizenden Durchflußkammer mit einer Ausgangsdüse, durch die Gas mit mindestens 100 m/s strömt;  
b) Ausbilden einer Schmelzzone in der Kammer; und  
c) Zuführen eines Verbundwerkstoff-beschichteten Drahtes in die Schmelzzone, um geschmolzen und durch den Gasstrom auf ein Ziel gefördert zu werden, wobei der Draht einen mit einem Metallmatrix-Verbundwerkstoff-beschichteten festen Kern aus leitfähigem Metall aufweist; und die Verbundwerkstoff-Beschichtung in ein leitfähiges, dem Kern entsprechendes Metall eingebettete feste Schmiermittelpartikel und verschleißfeste Partikel umfaßt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausbilden einer Schmelzzone durch Verbrennung einer Mischung von Sauerstoff mit Kohlenwasserstoff-Brennstoff erfolgt, um eine permanente Flamme zu erzeugen.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Flamme eine Temperatur im Bereich von 3000–3100° C aufweist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8–10, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausbilden einer Schmelzzone in der Kammer das Schalten der Düse als eine Elektrode, in die eine zentriert angeordnete Nase als andere Elektrode eingeführt ist und das Zünden eines Lichtbogens zwischen den Elektroden umfaßt, um das durch die Düse strömende Gas für eine permanente Plasma-Flamme zu ionisieren.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Plasma-Flamme eine Temperatur von ungefähr 10 000° K aufweist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8–12, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Verbundwerkstoff-beschichtete Draht des Schrittes (c) einen festen Kern auf Nickelbasis und eine Nickel und Silizium-Karbid umfassende elektrolytisch plattierte Beschichtung aufweist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8–13, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbundwerkstoff-Beschichtung in einer Dicke im Bereich von 0,5–1,0 mm abgeschieden wird, wobei die Beschichtung eine Porosität im Bereich von 0,5–1,0%

und eine Haftkraft von 65–70 N/mm<sup>2</sup> aufweist.

15. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Ziel des Thermo-Spritzens ein Material auf Aluminiumbasis ist, wobei die Zieloberfläche eine zylindrische Innenoberfläche aufweist und der Spritzabstand des geschmolzenen Materials durch den Zugang zur inneren Oberfläche begrenzt ist.

16. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der feste Drahtstrang des Kerns ein festes unterhalb seines Schmelzpunktes dissoziierendes leitfähiges Metall aufweist, das einen sich nur wenig vom Zielsubstrat unterscheidenden Schmelz- und Siedepunkt hat, und die Verbundwerkstoff-Beschichtung außerdem durch einen zusätzlichen äußeren Kupfermantel geschützt wird.

17. Motorblock mit selektiver Beschichtung, gekennzeichnet durch:

a) einen gegossenen Zylinderblock auf Aluminiumbasis mit mehreren Kolbenbohrungen mit; und

b) eine thermo-gespritzte, auf den Wänden haftende Beschichtung, die in einer Metallmatrix auf Nickelbasis suspendierte Silizium-Karbid-Partikel und Graphit-Partikel umfaßt.

18. Motorblock nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung eine gleichmäßige Dicke im Bereich von 50–500 µm und eine homogene Verteilung der Silizium-Karbid- und Graphit-Partikel aufweist.

19. Motorblock nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung ein Verhältnis von festen Schmiermittelpartikeln und verschleißfesten Partikeln zum Matrix-Metall von 2 : 1 bis 1 : 2 aufweist.

20. Motorblock nach einem der Ansprüche 17–19, dadurch gekennzeichnet, daß die Zieloberfläche eine gleichmäßige Rauigkeit aufweist, mit dem die Beschichtung innig verbunden ist, wobei die suspendierten verschleißfesten Partikel und festen Schmiermittelpartikel eine Größe von ungefähr 5 µm aufweisen.

21. Motorblock mit beschichteten Zylinderbohrungswänden, gekennzeichnet durch

a) einen gegossenen, mehrere zylindrische Kolbenbohrungen aufweisenden Zylinderblock auf Aluminiumbasis; und

b) während des Formens des Zylinderblocks auf Aluminiumbasis ausgebildete Innenbuchsen, die eine thermo-gespritzte haftende Innen-Beschichtung in ihrem Inneren aufweisen, wobei die Beschichtung feste Schmiermittelpartikel und verschleißfeste Partikel, die in einer Matrix aus leitfähigem Metall, das dem Innenbeschichtungsmaterial entspricht, suspendiert sind.

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -



STAND DER TECHNIK

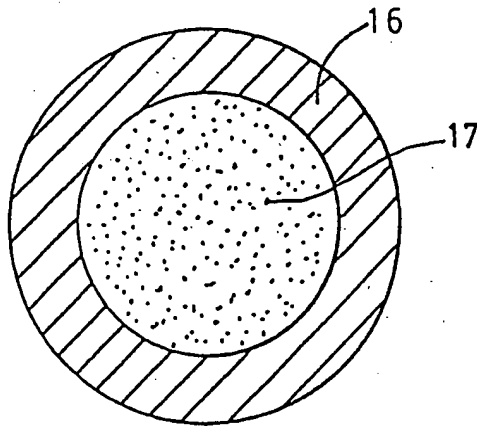


Fig. - 2

STAND DER TECHNIK

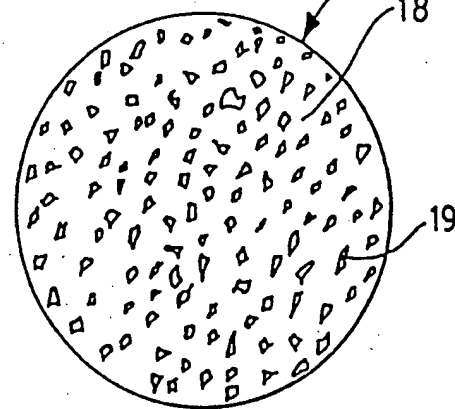


Fig. - 3

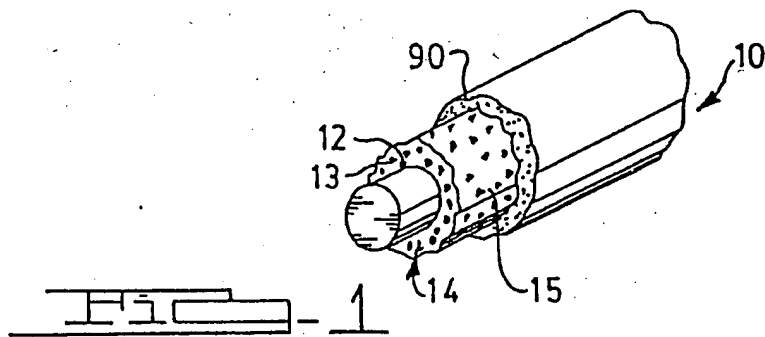


Fig. - 1

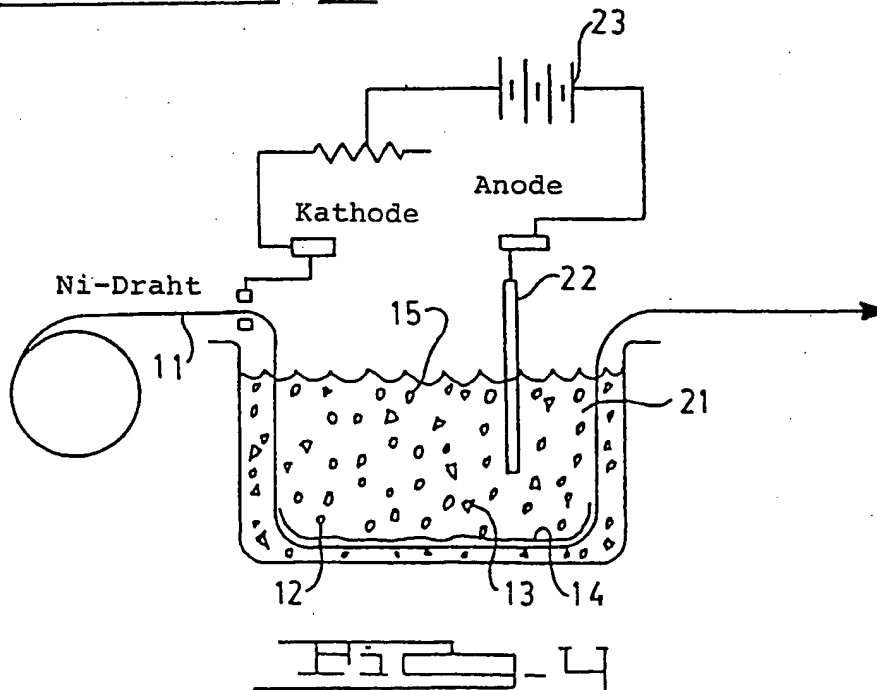
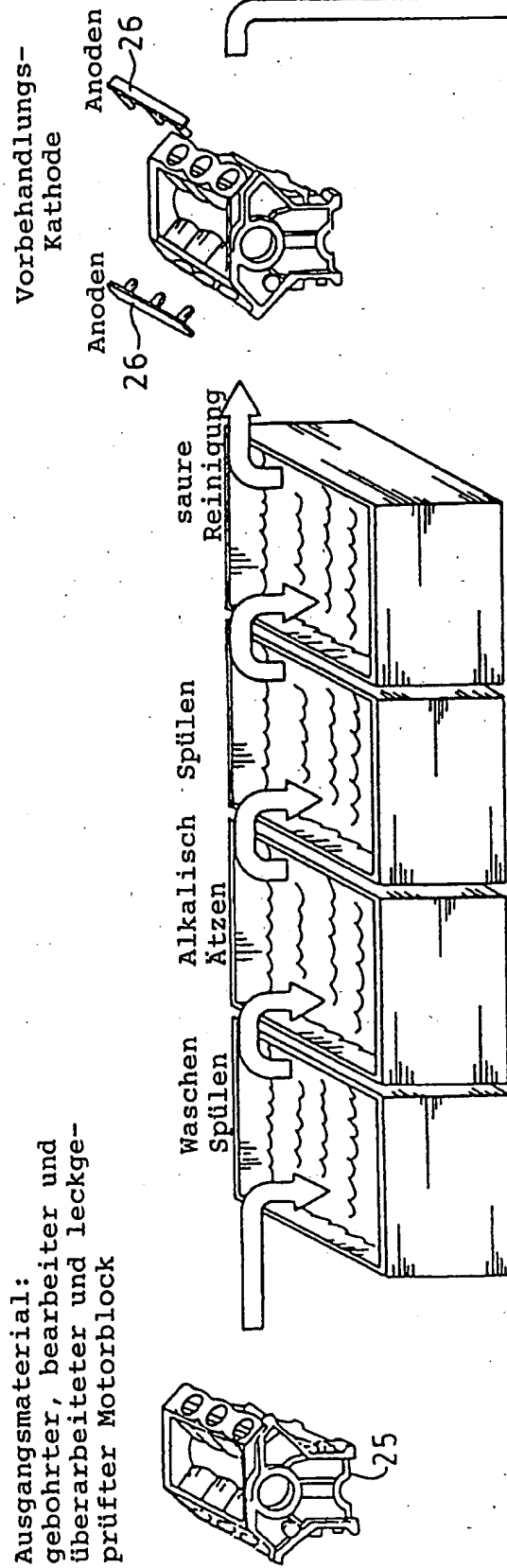


Fig. - 4

Ausgangsmaterial:  
gebohrter, bearbeiteter und  
überarbeiteter und leckge-  
prüfter Motorblock



Ausgabe:  
Blöcke für  
Endmontage

Honen  
Endbearbeitung

Plattierungs-  
Kathode  
Anoden

